

DERWENT-ACC-NO: 1999-273338

DERWENT-WEEK: 199923

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Compound semiconductor thin film formation method for optical communication devices - involves contacting gas containing organic metal compound with nitride substrate

PRIORITY-DATA: 1997JP-0252840 (September 2, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP <u>11087253</u> A	March 30, 1999		007	H01L021/205

INT-CL (IPC): C23 C 16/34; C23 C 16/50; H01 L 21/205; H01 L 21/86; H01 L 33/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP11087253A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The substrate (7) is arranged in a film forming chamber of decompressed state and raw material gas of nitrogen or nitrogen compound gas is supplied to form a thin film. Gas of an organic metal compound is then contacted with the nitride substrate forming a compound thin film (11).

USE - For optical communication devices e.g. blue light emitting diode.

ADVANTAGE - Semiconductor thin film of high quality is offered at low cost, by simple method.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure represents semiconductor thin film formation method. (7) Substrate; (11) Compound thin film.

L3: Entry 1 of 5

File: JPAB

Mar 30, 1999

PUB-NO: JP411087253A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11087253 A

TITLE: FORMATION OF COMPOUND SEMICONDUCTOR THIN FILM

PUBN-DATE: March 30, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MATSUMOTO, NAOKI

MOTOKI, KENSAKU

INT-CL (IPC): H01 L 21/205; C23 C 16/34; C23 C 16/50; H01 L 21/86; H01 L 33/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently form a GaN compound semiconductor thin film, which is superior in film quality by a method, wherein nitrogen gas is brought into contact with a substrate in a plasma state and the plasma state nitrogen gas, which is successively fed, and the purposed gas produced from a organometallic compound containing each of the constituent elements of a compound semiconductor are brought into contact with the substrate.

SOLUTION: The interior of a film-forming chamber 1 is evacuated to the state of a sufficiently high degree of vacuum and thereafter, the temperature of a substrate 7 is made to rise to 850°C, for example, by a resistance heating heater 5. Subsequently, only nitrogen gas, which is used as a raw gas of a second system, is fed into the chamber 1. Moreover, the nitrogen gas is fed in such a way as to come into contact with the surface of the substrate 7 in a plasma state. By this treatment, the surface of the substrate 7 is nitrided. Then, after the temperature of the substrate 7 has been raised to 900°C, for example, trimethyl gallium gas produced using hydrogen gas as carrier gas is brought into contact with the substrate 7 as the raw gas 8 of a first system, and the nitrogen gas is brought into contact with the substrate 7 in a plasma state as a raw gas 9 of the second system. Thereby, a GaN thin film is deposited on the substrate 7.



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11087253 A**(43) Date of publication of application: **30 . 03 . 99**

(51) Int. Cl.

**H01L 21/205****C23C 16/34****C23C 16/50****H01L 21/86****H01L 33/00**(21) Application number: **09252840**(22) Date of filing: **02 . 09 . 97**(71) Applicant: **SUMITOMO ELECTRIC IND LTD**(72) Inventor: **MATSUMOTO NAOKI  
MOTOKI KENSAKU****(54) FORMATION OF COMPOUND SEMICONDUCTOR  
THIN FILM**

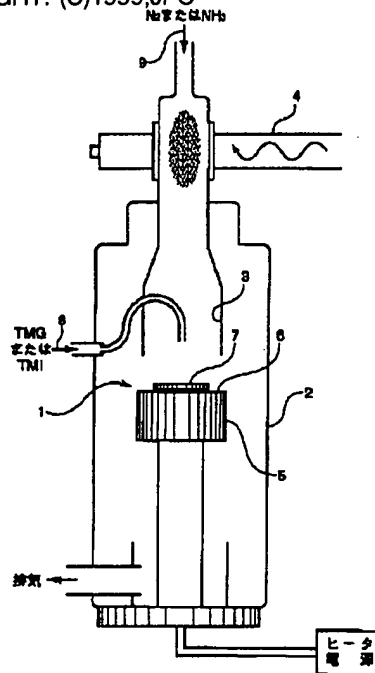
(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To efficiently form a GaN compound semiconductor thin film, which is superior in film quality by a method, wherein nitrogen gas is brought into contact with a substrate in a plasma state and the plasma state nitrogen gas, which is successively fed, and the purposed gas produced from a organometallic compound containing each of the constituent elements of a compound semiconductor are brought into contact with the substrate.

**SOLUTION:** The interior of a film-forming chamber 1 is evacuated to the state of a sufficiently high degree of vacuum and thereafter, the temperature of a substrate 7 is made to rise to 850°C, for example, by a resistance heating heater 5. Subsequently, only nitrogen gas, which is used as a raw gas of a second system, is fed into the chamber 1. Moreover, the nitrogen gas is fed in such a way as to come into contact with the surface of the substrate 7 in a plasma state. By this treatment, the surface of the substrate 7 is nitrided. Then, after the temperature of the substrate 7 has been raised to 900°C, for example, trimethyl gallium gas produced using hydrogen gas as carrier gas is brought into contact with the substrate 7 as the raw gas 8 of a first system, and

the nitrogen gas is brought into contact with the substrate 7 in a plasma state as a raw gas 9 of the second system. Thereby, a GaN thin film is deposited on the substrate 7.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



Partial Translation of Japanese Patent Application Laid Open  
No.11-87253 (JP-A-11-87253)

[0005] Further, when a multi-element thin film such as an  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  thin film is formed, elements having a high vapor pressure such as In are prone to be vaporized during the film formation. Thus, it is preferable that a temperature of the substrate during the film formation is low. In view of the above circumstances, Japanese Patent Application Laid-open No.S63-188933 discloses "a remote plasma CVD method" in which high frequency electricity is applied to at least a portion of raw gas, and the raw gas in a plasma state is supplied to a film-forming chamber.

[0006] Fig.3 schematically shows a structure of a film-forming apparatus used for carrying out the remote plasma CVD method.

[0007] As shown in Fig.3, this film-forming apparatus mainly comprises an outer case 2 for defining a film-forming chamber 1, a nozzle 3 for supplying raw gas into the outer case 2, and a microwave waveguide 4 (e.g., tradename: NJA2103A, 2450MHz made by Shin Nippon Musen Kabushiki Kaisha) disposed at upstream of the nozzle 3 for applying high frequency electricity to at least a portion of the raw gas. Here, the film-forming chamber 1 in the outer case 2 has a substrate

holder 6 having a resistance heating heater 5. The raw gas is supplied from the upper nozzle 3 toward a substrate 7 placed on the substrate holder 6. The film-forming chamber 1 is coupled to an exhaust means (not shown) in the vicinity of a lower end of the outer case 2. On the other hand, two kinds of gases are supplied to the nozzle 3. As a first raw gas 8, trimethyl gallium ("TMG", hereinafter), triethyl gallium ("TEG", hereinafter) or trimethyl indium ("TMI", hereinafter) is directly supplied. As a second raw gas 9, nitrogen gas or ammonia gas is supplied. High frequency electricity is applied to the second raw gas 9 by the microwave waveguide 4 at a position away from a surface of the substrate 7 at some distance.

[0008] Film formation of GaN series compound semiconductor thin film using the film-forming apparatus having the above-described configuration is performed as follows.

[0009] As the substrate 7, a sapphire substrate 7 having a cross section as shown in Fig.4(a) is prepared. First, in a state in which the substrate 7 is set on the substrate holder 6, the film-forming chamber 1 is evacuated. Next, a temperature of the substrate 7 is increased to about 800°C by the resistance heating heater 5 and then, nitrogen excited by microwave is brought into contact with the substrate 7.

With this processing, as shown in Fig.4(b), an AlN thin film 10 is formed on the surface of the substrate 7, and this is a foundation for film formation of a GaN series semiconductor thin film. Next, the temperature of the substrate 7 is increased, TMG as the first raw gas 8 is supplied and nitrogen or ammonia gas as the second raw gas 9 is supplied, and these gases are brought into contact with the substrate 7. With this processing, the GaN thin film 11 is deposited on the substrate 7 as shown in Fig.4(c).

[0010] In order to form a flat GaN series compound semiconductor thin film having high crystallinity by a conventional general MO-CVD method, it is necessary to set a temperature of a substrate when the film is formed to 1000°C or higher. To the contrary, if the above-described remote plasma CVD method is used, it is considered to be possible to obtain a thin film having flat specular surface with no pits even when the substrate temperature during film formation is 900°C or less.

[0011]

[Problem to be Solved by the Invention] As explained above, for forming a GaN series compound semiconductor thin film, there still are a lot of problems, and the present invention is one of what is for solving the technical problems. That is, it is an object of the present invention to provide a new

film forming method capable of efficiently form a GaN series compound semiconductor thin film having excellent film quality.

[0012]

[Means for Solving the Problem] According to the present invention, there is provided a film forming method of a compound semiconductor thin film characterized by comprising a first step for bringing first raw gas which is nitrogen gas or nitrogen compound gas into contact in a plasma state to a substrate held at a predetermined temperature in a film forming chamber with a reduced pressure; and a second step for bringing the first raw gas which is continuedly supplied in the plasma state and a second raw gas which is newly supplied organometallic compound gas of each of constituent elements of a target compound semiconductor or a mixture thereof into contact with the substrate a surface of which has been nitrided by the first step, thereby allowing the target compound semiconductor thin film to be deposited on the substrate surface.

[0013]

[Embodiments] In the method of the present invention, the GaN series compound semiconductor thin film is formed basically by a remote plasma CVD method. In the method of the invention, however, the step is provided for nitriding

the surface of the sapphire substrate before the GaN series compound semiconductor thin film is formed, and therefore, a step for allowing a buffer layer to be deposited is omitted, and a degree of flatness of the surface of the formed film on the substrate is kept extremely high, and these points are features of the invention.

[0014] That is, in the method of the invention, using the sapphire substrate having a (0001) plane as a main surface, the raw gas changed into a plasma state by applying a high frequency electricity is supplied to the film forming chamber in which the substrate is placed, and the GaN series compound semiconductor thin film is formed by the chemical vapor deposition. This is the same as the conventional method. Here, as the raw gas for forming the GaN series compound semiconductor thin film, the organometallic compounds of each of the elements which constitute the compound semiconductor are supplied. In the method of the present invention, only the nitrogen gas is supplied to the film forming chamber before the raw gas is supplied. At that time, high frequency electricity is also applied to the nitrogen gas supplied to the film forming chamber, and the surface of the substrate is nitrided in the film forming chamber. Next, normal raw gas is supplied into the film forming chamber, and the GaN series compound semiconductor thin film is formed in the same

manner as that of the conventional method. The invention is different from the conventional method in that a thin film as the buffer layer such as AlN is not deposited on the substrate surface before the GaN series compound semiconductor thin film is formed.

[0015] The GaN series compound semiconductor thin film formed by the above steps has excellent crystallinity and a specular surface. At present, the reason why the GaN series compound semiconductor thin film grows excellently on the sapphire substrate having greatly different lattice constants with such a simple operation is unknown, but it is estimated that even a nitrogen layer on the remarkably thin substrate surface as compared with the buffer layer sufficiently contributes to lattice matching, the film forming foundation of the GaN series compound semiconductor thin film is a highly flattened substrate surface itself, and these facts are advantageously effected.

[0016] The method of the present invention can be carried out using the same equipment of that of the conventional method. Further, the nitrogen gas supplied when the substrate surface is nitrided is also supplied to the film forming chamber as a portion of the raw gas also when the GaN series compound semiconductor thin film is formed. Thus, as compared with the conventional remote plasma CVD method, in the case of the

method of the invention, a step for forming a film of the buffer layer by the AlN thin film is completely omitted, and when the film formation is started, only by delaying the start of supply of the raw gas including Ga than the start of supply of nitrogen gas, a series of operation from nitriding the surface to the film formation can be carried out.

[0017] The method of the present invention will be explained more concretely with reference to the drawings below. The following disclosure is only an embodiment of the invention, and the disclosure does not limit the technical range of the invention at all.

[0018]

[Embodiment] Using a film forming apparatus shown in Fig.3, a GaN series compound semiconductor thin film was actually formed in accordance with the method of the present invention.

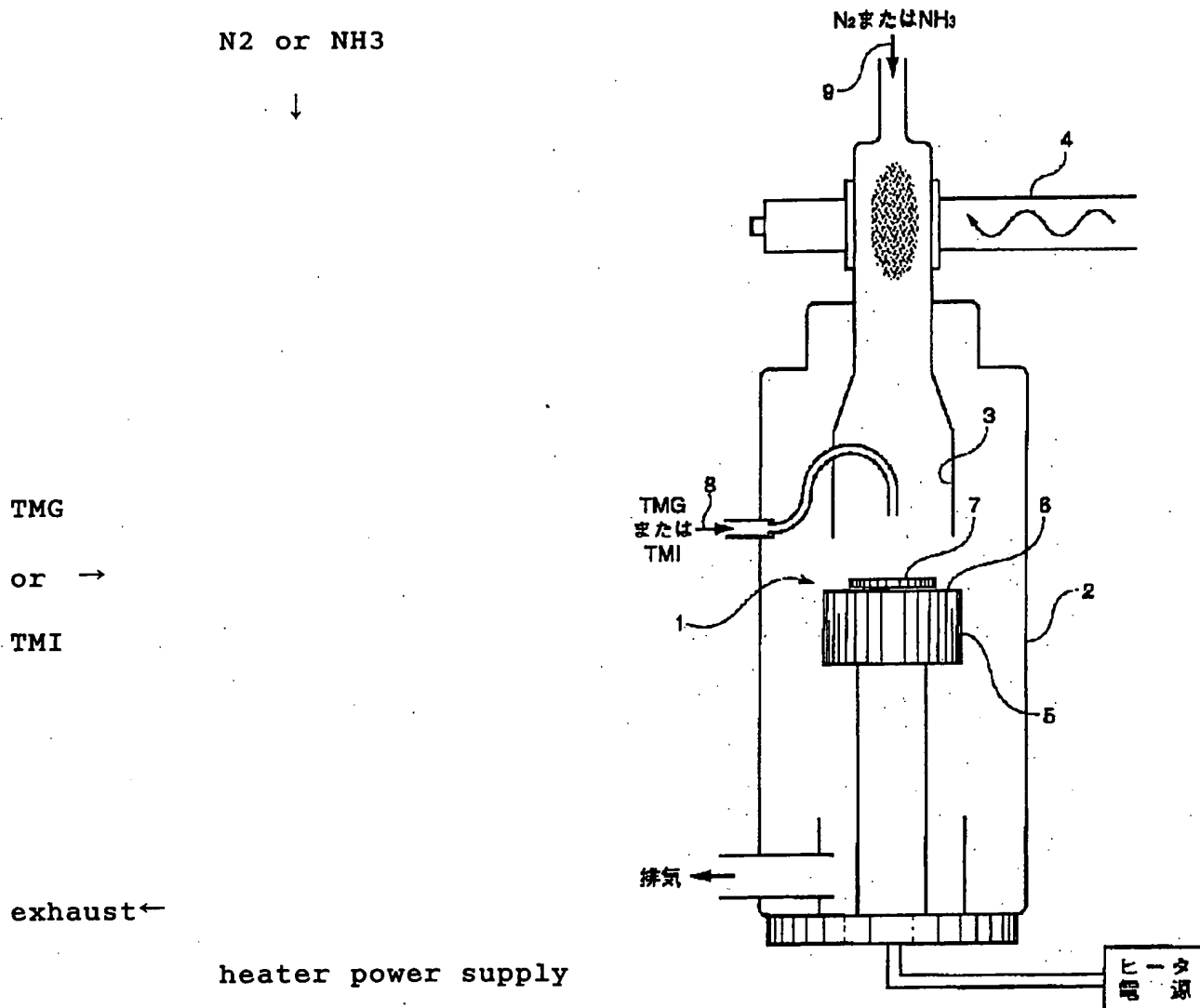
[0019] As the outer case 2, an RP1 furnace of SG5F was used. First, the substrate 7 was set on the substrate holder 6. As the substrate 7, a sapphire substrate of 10mm×25mm×0.4mm which had a cross section as shown in Fig.1(a) and which was cut out such that a (0001) plane becomes a surface of a film formation was used. Next, the film forming chamber 1 was evacuated into the state of a sufficiently high degree of vacuum, e.g., 1.3 Torr, and thereafter, the temperature

of a substrate 7 is made to rise to 850°C. Subsequently, only nitrogen gas as the second raw gas 9 was supplied at a flow rate of 500 sccm for 60 minutes. High frequency electricity of 200 W was applied to the nitrogen gas at a position away from the surface of the substrate 7 through 250 mm so that the nitrogen in plasma state was brought into contact with the substrate surface. With this processing, the surface 7a of the substrate 7 was nitrided as shown in Fig.1(b). This nitrided surface of the substrate becomes the film formation foundation of the GaN series compound semiconductor thin film which is carried out subsequently.

[0020] Next, after the temperature of the substrate 7 was raised to 900°C, TMG using hydrogen gas as carrier gas was supplied as the first raw gas 8 and the nitrogen gas which was the same as that of the previous step was supplied as the second raw gas 9. The flow rate of the TMG was set to 1.3 sccm (0°C). The flow rate of the nitrogen gas was set to 500 sccm like the nitriding processing of the substrate. Like the nitriding processing of the substrate, high frequency electricity of 200 W was applied to the nitrogen gas, and the gas was brought into the substrate 7 in the plasma state. This processing was continued for 60 minutes and as a result, as shown in Fig.1(c) a GaN thin film 11 of thickness of about 2  $\mu\text{m}$  was deposited on the substrate 7 at a film forming speed

of 2  $\mu\text{m/hr.}$

[Fig.3]



特開平11-87253

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月30日

(51) Int. Cl. °	識別記号	F I
H01L 21/205		H01L 21/205
C23C 16/34		C23C 16/34
16/50		16/50
H01L 21/86		H01L 33/00
33/00		21/86
		C
		審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-252840

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月2日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 松本 直樹

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 元木 健作

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

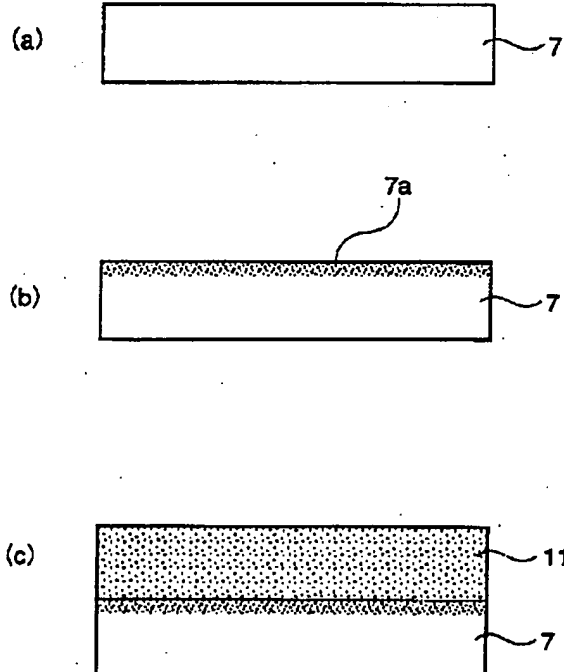
(74) 代理人 弁理士 越場 隆

(54) 【発明の名称】 化合物半導体薄膜の成膜方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 化合物半導体の構成元素の有機金属化合物のガスと、高周波電力を印加してプラズマ状態にした窒素ガスまたは窒素化合物ガスを供給してCVD法により化合物半導体薄膜を成膜する方法において、化合物半導体薄膜の成膜工程を簡素化して製造コストを低減する。

【解決手段】 化合物半導体薄膜11を基板7に被着させる工程に先立って、プラズマ状態の窒素ガスまたは窒素化合物ガスにより基板7の表面7aを窒化する処理を行う。この工程により窒化された基板7の表面が成膜時の下地となり、パッファ層の成膜工程を省略できると同時に良好な性状の薄膜11を成膜することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】化合物半導体薄膜の成膜方法であって、減圧された成膜室内で所定の基板温度に保持された基板に、窒素ガスまたは窒素化合物ガスである第1原料ガスをプラズマ状態で接触させる第1工程と、該第1工程により表面を窒化された基板に対して、引続き供給されるプラズマ状態の該第1原料ガスと共に、目的とする化合物半導体の構成元素の各々の有機金属化合物のガスまたはその混合物である新規に供給された第2原料ガスとを接触させて該基板表面に目的とする化合物半導体薄膜を被着させる第2工程とを含むことを特徴とする成膜方法。

【請求項2】請求項1に記載された成膜方法において、前記基板がサファイア基板であることを特徴とする成膜方法。

【請求項3】請求項1または請求項2に記載された成膜方法において、前記化合物半導体薄膜がGa<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>薄膜であり、前記第2原料ガスがトリメチルGaを含むことを特徴とする成膜方法。

【請求項4】請求項1または請求項2に記載された成膜方法において、前記化合物半導体薄膜がIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N<sub>1-x</sub>（0 ≤ x ≤ 1）薄膜であり、前記第2原料ガスがトリメチルGaおよびトリメチルInを含むことを特徴とする成膜方法。

【請求項5】請求項1から請求項4までのいずれか1項に記載された成膜方法において、前記第1原料ガスが、基板から所定の距離離れた位置で高周波電力を印加されてプラズマ状態になることを特徴とする成膜方法。

【請求項6】請求項1から請求項5までのいずれか1項に記載された成膜方法において、前記第1工程における基板の温度と、前記第2工程における基板の温度が互いに相違することを特徴とする成膜方法。

【請求項7】請求項6に記載された成膜方法において、前記第1工程における基板温度が600～800℃の範囲の温度であり、前記第2工程における基板温度が900～1050℃の範囲の温度であり、且つ、両者は互いに異なる温度であることを特徴とする成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は化合物半導体薄膜の成膜方法に関する。より詳細には、青色または緑色に発光する発光ダイオードの材料として注目されているGa<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>、InGa<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>等の化合物半導体の薄膜を遠隔プラズマを併用した化学気相合成法により成膜する方法であって、特に膜質の優れた薄膜を簡素な工程で製造できる新規な成膜方法に関する。

### 【0002】

【従来の技術】発光手段としては比較的長寿命で消費電力も少ない発光ダイオードは、光通信光源、表示装置、照明用光源等多くの分野で応用が期待されている。

しかしながら、例えばフルカラーディスプレイを構成する場合に欠かすことのできない青色、緑色等の短波長可視光を出力するダイオードは赤色に発光するものに比較すると出力光度が極めて小さく、高出力な青色系発光ダイオードの開発が長年にわたる技術課題となっていた。

【0003】従来はSiCが発光層材料の主流であったのに対して、In-Ga-N化合物を用いた青色発光ダイオードで高い発光光度が達成されたことが1993年に発表された。以後、Ga<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>、In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N<sub>1-x</sub>、N、Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N<sub>1-x</sub>など、多くの発光層材料（以下総称して「Ga<sub>x</sub>N系材料」と記載する）についての研究開発が進められ、一部には既に素子として製品化されているものもある。しかしながら、実用化されてから既に長い赤色発光ダイオードに比較すると依然として出力は低く、また、生産性も極めて低い。このため、他の発色の発光ダイオードに比較すると、青色発光ダイオードは著しく高価である。

【0004】ところで、発光ダイオードの発光層材料として使用できる高品質なGa<sub>x</sub>N系化合物半導体薄膜を成膜するためには、一般に、成膜時の下地の格子定数とGa<sub>x</sub>N系化合物半導体薄膜の格子定数とができるだけ近接していることが好ましい。また、下地基板とGa<sub>x</sub>N系化合物半導体薄膜との熱膨張率もできるだけ近接しており、更に、基板の耐熱性がGa<sub>x</sub>N系化合物半導体薄膜よりも十分に高いことが好ましい。このような条件に鑑みて今日採用されている典型的な方法のひとつでは、それ自体の格子定数はGa<sub>x</sub>N系化合物半導体薄膜と15%以上異なる代わりに耐熱性の高いサファイア（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、単結晶）基板を用いる方法である。この方法では、Ga<sub>x</sub>N系化合物半導体薄膜の成膜に先立ってエピタキシャル成長温度よりも低い温度で基板上にAlN薄膜またはGa<sub>x</sub>N薄膜を堆積させ、このAlN薄膜またはGa<sub>x</sub>N薄膜を下地としてGa<sub>x</sub>N系化合物半導体薄膜を成長させることにより良好な結晶成長を実現している。

【0005】また、特にIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N<sub>1-x</sub>薄膜のような多元系薄膜の成膜ではInのように蒸気圧の高い元素が成膜中に揮散し易いので、成膜時の基板温度は、より低いことが好ましい。このような観点から、原料ガスの少なくとも一部に高周波電力を印加してプラズマ状態で成膜室に供給する、いわゆる「リモートプラズマCVD法」が特開昭63-188933号に提案されている。

【0006】図3は、上記リモートプラズマCVD法を実施するために使用する成膜装置の構成を模式的に示す図である。

【0007】同図に示すように、この成膜装置は、成膜室1を画成する外囲器2と、外囲器2内に原料ガスを供給するノズル3と、ノズル3の上流側に配置されて原料ガスの一部に高周波電力を印加するマイクロ波導波管4（例えば、進日本無線株式会社製、型式：NJA2103A、2450MHz）とから主に構成されている。ここで、外囲器2内の成膜室1には、抵抗加熱ヒータ5を備えた基

板ホルダ6が備えられており、基板ホルダ6上に載置された基板7に対して上方のノズル3から原料ガスが供給されるように構成されている。また、外囲器2の下端近傍で、成膜室1は図示していない排気手段に結合されている。一方、ノズル3には2系統の原料ガスが供給されるように構成されている。ここで、第1系統の原料ガス8としては、トリメチルガリウム（以下、「TMG」と記載する）、トリエチルガリウム（以下、「TEG」と記載する）あるいはトリメチルインジウム（以下、「TMI」と記載する）が直接に供給されており、第2系統の原料ガス9としては窒素ガスまたはアンモニアガスが供給されるように構成されている。また、第2系統の原料ガス9には、基板7の表面からある程度離れた位置で、前記したマイクロ波導波管4により高周波電力が印加されるように構成されている。

【0008】以上のように構成された成膜装置を用いたGa<sub>N</sub>系化合物半導体薄膜の成膜は、以下に行われる。

【0009】基板7としては、例えば、図4(a)に示すような断面を有するサファイア基板7を用意する。まず、基板ホルダ6に基板7をセットした状態で成膜室1内を排気する。続いて、抵抗加熱ヒータ5により基板7の温度800℃程度まで上昇させた後、マイクロ波により励起させた窒素を基板7に接触させる。この処理により、図4(b)に示すように、基板7の表面にAlN薄膜10が形成され、これがGa<sub>N</sub>系化合物半導体薄膜の成膜下地となる。次に、基板温度を上げて第1系統の原料ガス8としてTMGを、第2系統の原料ガス9として窒素あるいはアンモニアガスをそれぞれ供給し、これを基板7に接触させる。この処理により図4(c)に示すように、基板7上にGa<sub>N</sub>薄膜11が堆積される。

【0010】従来の一般的なMOCVD法で平坦な結晶性の高いGa<sub>N</sub>系化合物半導体薄膜を成膜するためには成膜時の基板温度を1000℃以上にする必要があった。これに対して、上述のようなリモートプラズマCVD法によると、成膜時の基板温度が900℃以下でも、ピットの無い鏡面状且つ平坦な表面性状を有する薄膜が得られるとされている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、Ga<sub>N</sub>系化合物半導体薄膜の製造については依然として課題が多く、本発明もその技術課題に対応するもののひとつである。即ち、本発明は、膜質の優れたGa<sub>N</sub>系化合物半導体薄膜を効率良く成膜できるような新規な成膜方法を提供することをその目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明に従うと、化合物半導体薄膜の成膜方法であって、減圧された成膜室内で所定の基板温度に保持された基板に、窒素ガスまたは窒素化合物ガスである第1原料ガスをプラズマ状態で接

させる第1工程と、該第1工程により表面の窒化された基板に対して、引続き供給されるプラズマ状態の該第1原料ガスと、目的とする化合物半導体の構成元素の各々の有機金属化合物のガスまたはその混合物であり新規に供給された第2原料ガスとを接触させて該基板表面に目的とする化合物半導体薄膜を被着させる第2工程とを含むことを特徴とする成膜方法が提供される。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明に係る方法は、基本的にはリモートプラズマCVD法によりGa<sub>N</sub>系化合物半導体薄膜を成膜する。但し、本発明に係る方法では、Ga<sub>N</sub>系化合物半導体薄膜の成膜に先立ってサファイア基板の表面を窒化する工程を設けることにより、パフ層を被着させる工程を省くと同時に、基板表面の成膜面の平坦性を極めて高く保っている点にその主要な特徴がある。

【0014】即ち、本発明に係る方法は、基板として（0001）面を主面とするサファイア基板を用い、高周波電力印加によりプラズマ状態にした原料ガスを基板の置かれた成膜室に供給し、化学気相合成法によりGa<sub>N</sub>系化合物半導体薄膜を成膜するという点では従来の方法と共通している。ここで、Ga<sub>N</sub>系化合物半導体薄膜を成膜するための原料ガスとしてはこの化合物半導体を構成する各元素の有機金属化合物が供給されるが、本発明に係る方法では、原料ガス供給に先立って窒素ガスのみが成膜室に供給される。このとき成膜室に供給される窒素ガスにも高周波電力が印加され、成膜室内では基板の表面が窒化される。続いて、通常の原料ガスが成膜質に供給され、従来の方法と同様にGa<sub>N</sub>系化合物半導体薄膜が成膜される。但し、Ga<sub>N</sub>系化合物半導体薄膜の成膜に先立って基板表面にAlN等のパフ層としての薄膜を被着させることはしないという点に、従来の方法との重要な相違がある。

【0015】以上のような工程を経て成膜されたGa<sub>N</sub>系化合物半導体薄膜は、良好な結晶性を有し、表面性状も鏡面状である。このような簡単な操作で、前述のように格子定数の大きく異なるサファイア基板上にGa<sub>N</sub>系化合物半導体薄膜が良好に成長する理由は今のところまだ不明であるが、パフ層に比較すると相当に薄い基板表面の窒化物層でも格子整合に十分に寄与し得るということと、Ga<sub>N</sub>系化合物半導体薄膜の成膜下地が当初より高度に平坦化されている基板表面そのものであるという点に有利に作用しているものと推測される。

【0016】尚、本発明に係る方法は、従来の方法と同じ設備を使用して実施することができる。また、基板表面の窒化に際して供給される窒素ガスは、Ga<sub>N</sub>系化合物半導体薄膜の成膜時にも原料ガスの一部として成膜室に供給される。従って、従来のリモートプラズマCVD法に比較すると、本発明に係る方法は、AlN薄膜によるパフ層の成膜を完全に省略し、更に、成膜操作を開始する際にGaを含む原料ガスの供給開始を窒素ガスの供給

開始よりも遅らせるだけで、表面窒化から成膜までの一連の操作を行うことができる。

【0017】以下、図面を参照して本発明に係る方法をより具体的に説明するが、以下の開示は本発明の一実施例に過ぎず、本発明の技術的範囲を何ら限定するものではない。

【0018】

【実施例】図3に示した成膜装置を使用して、本発明に係る方法に従って実際にGa<sub>2</sub>N系化合物半導体薄膜の成膜を行った。

【0019】外囲器2として、SG5FのRP1炉を使用した。まず、基板ホルダ6に基板7をセットした。基板7としては、図1(a)に示すような断面を有し、(0001)面が成膜面となるよう切り出した10mm×25mm×0.4mmのサファイア基板を用いた。つぎに、成膜室1内を十分に真空度が高い状態、例えば1.3Torrまで排気した後、抵抗加熱ヒータ5により基板7の温度850℃まで上昇させた。続いて、第2系統の原料ガス9としての窒素ガスのみを流量500sccmで60分間供給した。なお、窒素ガスは、基板7の表面から250mmの位置で200Wの高周波電力を印加して、プラズマ状態のNが基板表面に接触するようにした。この処理により、図1(b)に示すように基板7の表面7aが窒化される。この窒化された基板の表面が、以下に続くGa<sub>2</sub>N系化合物半導体薄膜の成膜下地となる。

10

【0020】次に、基板7の温度を900℃まで上昇させた後、第1系統の原料ガス8として水素ガスをキャリアガスとしたTMGを、第2系統の原料ガス9として前記の工程と同じ窒素ガスをそれぞれ供給した。ここで、TMGの流量は1.3sccm(0℃)とした。また、窒素ガスの流量は、基板の窒化処理の場合と同様に500sccmとした。また、これも基板の窒化処理のときと同様に、窒素ガスには200Wの高周波電力を印加し、プラズマ状態で基板7に接触するようにした。このような処理を60分間継続することにより、図1(c)に示すように、基板7上には厚さ約2μmのGa<sub>2</sub>N薄膜11が2μm/hrの成膜速度で堆積された。

【0021】図2は、上述のような方法で成膜されたGa<sub>2</sub>N薄膜の断面性状を示す電子顕微鏡写真である。同図に示すように、基板界面から約200Åまでは窒化処理してできたAlNとGa<sub>2</sub>Nの格子不整合を緩和するために、積層欠陥が多数観察される。しかしながら、基板界面に対してそれよりも上方の領域では、欠陥の少ない柱性状の良質なGa<sub>2</sub>Nが観察される。

20

【0022】更に、比較のために、基本的には上記のようなプロセスで、基板の窒化処理および成膜時の基板温度をそれぞれ変えて複数の試料を作製した。各試料の製造条件を表1に示す。

【0023】

【表1】

試料番号	窒化処理	基板温度	その他の成膜条件
1	なし	500	TMGaバブリング流量 1.3sccm (0℃)
2	有り	500	
3	有り	700	TMGaキャリアガス H <sub>2</sub> 100sccm
4	有り	800	
5	なし	800	N <sub>2</sub> またはNIL, 流量 500sccm
6	有り	900	
7	なし	900	
8	有り	1100	

【0024】上記のようにして作製した各試料の評価を、表2に示す。

【0025】

【表2】

試料番号	薄膜の表面性状表面性性状	備考
1	球状凹凸	表面荒れ、クラックが一部観察される
2	球状凹凸	
3	角状凹凸	
4	角状凹凸と平坦面共存	
5	角状凹凸	
6	平坦面	
7	角状凹凸と平坦面共存	
8	平坦面	

【0026】表2の記載内容から判るように、基板温度が700℃以下の場合には窒化の有無にかかわらず平坦なGa-N膜は成膜されない。一方、基板温度が700℃よりも高い場合は平坦な面と荒れた面とが共存するが、特に900～1050℃の範囲で成膜することにより、全体に平坦なGa-N薄膜が得られる。尚、基板温度が1050℃よりも高い場合は、表面荒れやクラックが発生する。

【0027】また、基板温度が本発明の範囲外の場合は窒化処理の有無にかかわらず良質な成膜はできなかったが、逆に、基板温度が範囲内でも窒化処理を省略した場合は膜質が劣化した。

【0028】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明に係る成膜方法によれば、膜質の高いGa-N系化合物半導体薄膜を簡単な工程で製造することが可能になる。従って、工程の単純化による製造コストの低減と、高品質なGa-N系化合物半導体薄膜の製造とを同時に実現することができ、青色発光ダイオード等の化合物半導体素子の実用化に大きく寄与する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る方法を、その工程毎に説明するための図である。

【図2】本発明に係る方法に従って成膜したGa-N薄膜の表面性状を示す電子顕微鏡写真である。

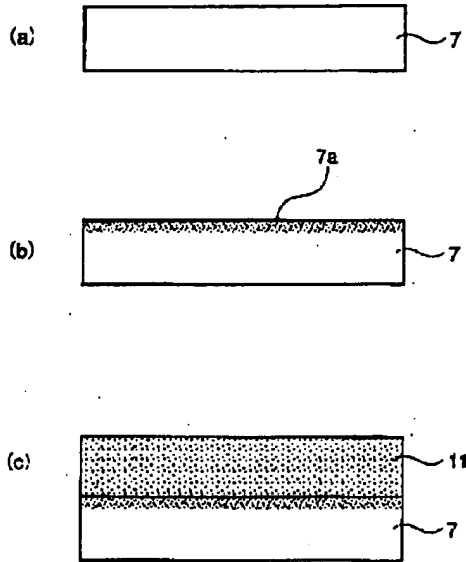
【図3】リモートプラズマCVD法によるGa-N系化合物半導体薄膜の製造装置の構成を模式的に示す図である。

【図4】Ga-N系化合物半導体薄膜の従来の製造方法を、その工程毎に説明するための図である。

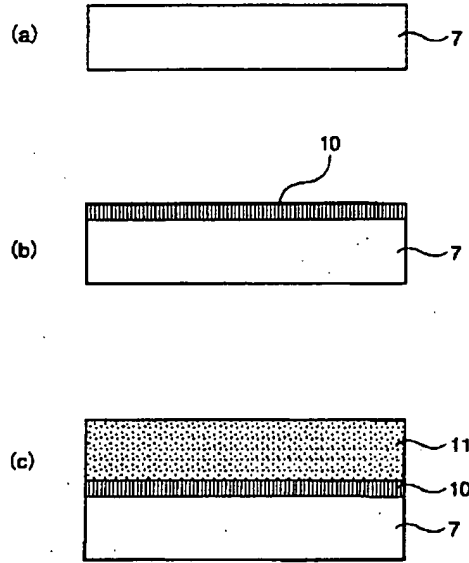
【符号の説明】

1・・・成膜室、 2・・・外圍器、 3・・・ノズル、 4・・・マイクロ波導波管およびパワーユニット、 5・・・PBNコートカーボン抵抗加熱ヒータ、 6・・・基板ホルダ、 7・・・基板、 8・・・第1系統の原料ガス（TMGまたはTMI）、 9・・・第2系統の原料ガス（窒素ガスまたはアンモニアガス） 10・・・バッファ層（AlN薄膜）、 11・・・化合物半導体薄膜

【図 1】



【図 4】



【図 2】

透過電子像

GaN/サファイアの断面構造



図面代用写真

